

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-275625  
(43)Date of publication of application : 25.09.2002

(51)Int.Cl.

C23C 14/34  
B22F 1/00  
B22F 3/15  
C22C 1/04  
H01L 27/105

(21)Application number : 2001-078798  
(22)Date of filing : 19.03.2001

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD  
(72)Inventor : CHIWATA NOBUHIKO  
KAN TAKESHI  
UENO TOMONORI

(54) Ru TARGET MATERIAL AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an Ru target material which has high purity and good sputtering characteristics and machining characteristics.

SOLUTION: The Ru target material has a relative density of  $\geq 98\%$ , and the average crystal grain size in the microstructure is 8 to 100  $\mu\text{m}$ . Also, the area ratio of the grains of 10 to 100  $\mu\text{m}$  present in a fractured face is  $\geq 50$  area%. Further, the Ru target material preferably has purity of  $\geq 5$  N, hardness of  $\leq 400$  Hv, deflective strength of  $\geq 350$  MPa, and thermal conductivity of  $\geq 120$  W/m.K.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-275625

(P2002-275625A)

(43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C 2 3 C	14/34	C 2 3 C 14/34	A 4 K 0 1 8
B 2 2 F	1/00	B 2 2 F 1/00	A 4 K 0 2 9
	3/15		M 5 F 0 8 3
C 2 2 C	1/04	C 2 2 C 1/04	E
H 0 1 L	27/105	H 0 1 L 27/10	4 4 4 C
審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-78798(P2001-78798)

(22) 出願日 平成13年3月19日 (2001.3.19)

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都港区芝浦一丁目2番1号

(72) 発明者 千綿 伸彦

島根県安来市安来町2107番地2 日立金属  
株式会社冶金研究所内

(72) 発明者 韓 剛

島根県安来市安来町2107番地2 日立金属  
株式会社冶金研究所内

(72) 発明者 上野 友典

島根県安来市安来町2107番地2 日立金属  
株式会社冶金研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Ruターゲット材およびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 高純度かつスパッタ特性と機械加工特性が良好なRuターゲット材を提供する。

【解決手段】 本発明は相対密度98%以上、ミクロ組織における平均結晶粒径8~100 $\mu$ mであり、かつ破断面に存在する10~100 $\mu$ mの粒を50面積%以上とすることを特徴とするRuターゲット材である。また、本発明のRuターゲット材は純度が5N以上であることが好ましく、さらに、硬さが400Hv以下、抗折力が350MPa以上、熱伝導率が120W/m $\cdot$ K以上であることが好ましい。

20 $\mu$ m

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 相対密度 98% 以上、マイクロ組織における平均結晶粒径  $8 \sim 100 \mu\text{m}$  であり、かつ破断面に存在する  $10 \sim 100 \mu\text{m}$  の粒が 50 面積% 以上であることを特徴とする Ru ターゲット材。

【請求項 2】 純度が 5N 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の Ru ターゲット材。

【請求項 3】 硬さが  $400 \text{Hv}$  以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 2 に記載の Ru ターゲット材。

【請求項 4】 抗折力が  $350 \text{MPa}$  以上であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の Ru ターゲット材。

【請求項 5】 熱伝導率が  $120 \text{W/m} \cdot \text{K}$  以上であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の Ru ターゲット材。

【請求項 6】 粉末原料を熱プラズマ中に通過させ、球状化させた Ru 粉末を加圧焼結し、焼結体のマイクロ組織における平均結晶粒径  $8 \sim 100 \mu\text{m}$ 、かつ破断面に存在する  $10 \sim 100 \mu\text{m}$  の粒を 50 面積% 以上とすることを特徴とする Ru ターゲット材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体 LSI 等に用いられる薄膜材料を形成するための Ru ターゲット材およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、情報機器の高速化、低消費電力化、大容量化要求にともなって、半導体 LSI の微細化と高集積化が進んでいる。また、デバイス構造進化と同時に薄膜材料に新しい材料が検討されている。特に、パソコンのメインメモリとして汎用性の高い DRAM では、キャパシタ誘電体に従来用いられていた  $\text{SiO}_2$  より誘電率の高い  $\text{BaSrTiO}_3$  (BST) が検討されている。これに併せ、DRAM 製造過程における高温プロセスへの耐性からキャパシタ電極材料として Ru が検討されている。また、Ru の薄膜は、ハードディスク等の磁気記録媒体に適用できる半強磁性カップリング層としても適用されるようになってきている。

【0003】 上述した Ru のキャパシタ電極膜等の Ru 薄膜は、実質的に薄膜組成と同様の組成を有するターゲットを用いてスパッタリング法により成膜するので、ターゲットの特性は重要である。たとえば、電極膜用 Ru ターゲットとしては、特開 2000-34563 号などに原料粉末を高純度化し、高純度の原料粉末を焼結した Ru ターゲットについて開示されている。また、上記 Ru ターゲットの製造方法については、前記の特開 2000-34563 号に記載の化学沈殿還元により得た微細粉末を焼結する方法の他に、特開平 8-302462 号に電子ビームによって溶解して高純度化を行う EB 法が開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 半導体メモリ、特に DRAM の大容量化、高信頼性を実現するために、キャパシタ電極とする Ru 薄膜の高純度化、薄膜の均一性が求められている。したがって、膜の純度と薄膜の均一性はターゲット材の影響が大きいため、Ru ターゲットとしては、高純度で高密度のターゲット材が追求されてきた。しかし、本発明者の検討によると、従来の手法により製造したターゲットでは、ターゲット自体の韌性不足、あるいは機械加工が難しいという新たな問題に直面した。Ru ターゲットを現実の製品とするためには、成膜効率・均一性等の薄膜特性に加えて、機械加工性といった製造コストに直結する技術の改良が重要に課題となった。

【0005】 具体的には、上述の特開平 8-302462 号のように、局部的に EB 溶解を行うと、組織が粗大化しがちでターゲット材の深さ方向で組織が不均一となりやすく、極めて脆く、韌性が不足するため、スパッタリング時の加熱によってターゲットに割れが生ずるという問題が確認される。

【0006】 一方、特開 2000-34563 号に開示される Ru ターゲットは、化学沈殿還元によって得た粉末を採用するため、組織は極めて微細、具体的には、結晶粒径が数  $\mu\text{m}$  以下と微細となる。このターゲットの脆性は改善されるが、極めて硬く、機械加工時に割れ（欠け）易いという問題がある。また、熱伝導性が悪く、スパッタ中の冷却効率が低く、スパッタ中の割れるという問題もある。本発明の目的は、上記問題点に鑑み、韌性が高く、機械加工特性も良好な Ru ターゲット材を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者の鋭意的研究の結果、Ru ターゲットにおいては、韌性と硬さがマイクロ組織における結晶粒径に対して顕著に変化することを突き止め、特定の結晶粒系範囲にすることおよび破断面に存在する細粒部と粗大部を排除することで良好な機械加工特性と韌性を付与できることを見出し、本発明に至った。

【0008】 すなわち本発明は相対密度 98% 以上、マイクロ組織における平均結晶粒径  $8 \sim 100 \mu\text{m}$  であり、かつ破断面に存在する  $10 \sim 100 \mu\text{m}$  の粒が 50 面積% 以上である Ru ターゲット材である。また、本発明の Ru ターゲット材は純度が 5N 以上であることが好ましく、さらに、硬さが  $400 \text{Hv}$  以下、抗折力が  $350 \text{MPa}$  以上、熱伝導率が  $120 \text{W/m} \cdot \text{K}$  以上であることが好ましい。

【0009】 また、上述した本発明の Ru ターゲット材は、粉末原料を熱プラズマ中に通過させ、球状化させた Ru 粉末を加圧焼結し、焼結体のマイクロ組織における平均結晶粒径を  $8 \sim 100 \mu\text{m}$ 、破断面に存在する  $10 \sim$

100 $\mu$ mの粒を50面積%以上に調整することにより製造することができる。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳しく説明する。本発明の半導体用Ruターゲット材の重要な特徴の一つは、平均結晶粒径を8~100 $\mu$ mに調整するとともに、破断面組織の微細な結晶粒と粗大な結晶粒を低減したことである。上述したように、本発明者の検討によれば、従来のように化学沈殿還元法により得られた粉末原料を焼結して得られたターゲット材は組織が著しく微細となり、これによって硬さが過度に高くなり、機械加工性を劣化ものとなる。さらに、微細な結晶粒径の組織は熱伝導率の低下を招き、スパッタ中のターゲット割れを引き起こす原因となる。

【0011】本発明者は、マイクロ組織における結晶粒径と機械加工性および硬さの関係を検討し、ターゲット材の平均粒径が8 $\mu$ m未満では、機械加工における割れ発生率が急激に上昇するため、平均結晶粒径の下限を8 $\mu$ mに規定した。安定的に割れ発生量を抑制するためには、平均結晶粒径の下限は10 $\mu$ mであることがさらに望ましい。また、平均結晶粒径の下限値が上記範囲に入っている、破断面に存在する10 $\mu$ m以下の粒が50面積%以下の組織では、硬さ増加による機械加工による割れ率が上昇する。加えて、破断面に存在する100 $\mu$ m以上の粒が50面積%であれば抗折力が低下し、スパッタ中に割れる可能性が高まるため、破断面に存在する10~100 $\mu$ mの粒が50面積%以上に規定した。一方、平均結晶粒径が100 $\mu$ mを越えると、ターゲット材組織の結晶性が向上し熱伝導率は向上するが、抗折力が低下するため、スパッタ中におけるターゲットの割れの原因となる。加えて粗大な結晶粒径を持つターゲット材は一般に良好な膜が得にくい。したがって、上限を100 $\mu$ mと規定した。

【0012】また、本発明のRuターゲット材を半導体用途に適用する場合、純度の低いターゲット材により半導体薄膜を形成すると、キャパシタ電極間リークや誤動作が多発するため、Ruターゲット材の純度は高い方が好ましい。半導体素子の信頼性に悪影響を及ぼすアルカリ金属(Na、K)遷移金属(Fe、Ni、Cr)放射性元素(Th、U)などを低減することにより純度を5N以上とすることが好ましい。特に上記の不純物元素については合計で8ppm以下であることが好ましい。

【0013】本発明のRuターゲット材は、その硬さが400Hv以下であることが、ターゲット材、特に焼結ターゲット材としての機械加工性を確保できるため好ましい。ターゲット材の純度が低い場合には、不純物元素の合金強化による硬化、また結晶粒の必要以上の微細化による硬化が硬さの上昇の原因として挙げられる。本発明では、高純度化と結晶粒を最適範囲にすることで、硬さを400Hvにすることが可能である。さらに好まし

くは300Hv以下である。

【0014】さらにターゲット材の抗折力が350MPa未満になると、ターゲット材を機械加工する際に割れやすくなる。また、スパッタ中の熱衝撃の影響によりターゲットの割れが発生することにもなる。機械加工性及びスパッタの安定性を確保するためには350MPa以上が望ましい。スパッタ効率を向上するために、よりスパッタのパワーを増加させる傾向がある。したがって、スパッタ中の熱衝撃も増大するので、割れを防ぐために、本発明のRuターゲット材の熱伝導率は120W/mKであることが好ましい。

【0015】本発明では、純度が5N以上、平均結晶粒径が8~100 $\mu$ mであるRuターゲット材を製造するために、例えば熱プラズマ処理で粉末を高純度化、球状化した粉末を使って加圧焼結で製造することが可能である。好ましくは平均粒径が5~150 $\mu$ mである球状化高純度粉末を採用する。熱プラズマ処理においては高温領域の通過によって融解し球状化することによって微細な結晶粒が適度な大きさの結晶粒に調整される。これによって作製した高純度粉末はHIP中の粒成長が抑制され、8~100 $\mu$ mの最適な平均結晶粒径を持ち、かつ破断面に存在する10~100 $\mu$ mの粒が50面積%以上であるターゲット材を得ることができる。本発明における熱プラズマ処理の前処理として、たとえば、スポンジ状の多孔体のRu原料をボールミル等により、粗粉碎しておくことができる。粉碎する場合ボールミル等のメディアや雰囲気からの汚染の可能性があるので粉碎は、できるだけ短時間がよい。そして、本発明のRuターゲット材は、スパッタリング法により、例えば半導体メモリのキャパシタ電極膜を形成することが可能である。

【0016】熱プラズマ処理により高純度化したRu粉末を用いてターゲット材を作製することにより、不純物およびガス成分がほとんど含まれない高純度のRuターゲット材を作製することができる。また、熱プラズマ中に水素ガスを導入すると、不純物の蒸発が促され、高純度化が促進されるので好ましい。

#### 【0017】

【実施例】以下に本発明の具体的な実施例について説明する。市販の化学的製法によって精製されたスポンジ状の多孔体であるRu原料(純度3N5)を10~90分間、ボールミル粉碎し、原料粉末を粒状化した。ボールミル粉碎はFeなどの不純物の混入を防ぐために樹脂製の容器で行った。ボールミルの粉碎時間を表1に示す。ただし、試料3は熱プラズマ処理を施した試料1と5の混合によるので粉碎工程はない。

#### 【0018】

##### 【表1】

試料 No.	原料粉 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	ボールミル 粉碎処理時間 (min)	粉碎処理後 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )
1	120	90	< 1
2	120	60	6
3	-	-	-
4	120	35	10
5	120	20	51
6	300	40	102
7	300	30	134
8	300	15	198

\*【0019】粉碎処理したRu粉末に熱プラズマ処理を施し、高純度の球状Ru粉末を得た。熱プラズマには水素を適宜導入し不純物の蒸発を促した。表1の試料5の粉末を熱プラズマ処理したRu粉末のグロー放電質量分析法(GDMS)によって分析した結果を、原料粉末の分析値と併せて表2に示す。また、表1の試料5以外のものもGDMS分析を行い、同様に5N以上の純度のRu粉末となっていることを確認した。

【0020】

10 【表2】

\*

	Ru原料粉末	熱プラズマ処理したRu粉末 (本発明例)
Na	2.388	0.113
Mg	2.303	0.210
Al	5.830	0.645
Si	13.409	2.172
Cl	61.500	0.781
K	4.373	0.062
Ca	1.366	0.034
Ti	1.151	0.087
V	0.124	0.087
Cr	1.503	0.23
Mn	0.128	0.063
Fe	16.548	3.144
Co	1.273	0.251
Ni	2.691	0.626
Cu	2.774	0.272
Mo	0.074	0.077
Rh	0.304	0.419
In	2.805	0.406
Sn	3.560	0.182
Sb	2.387	0.124
Th (ppt)	77.230	< 0.01
U (ppt)	385.719	< 98.280
C	< 2.000	< 2.000
N	< 0.200	< 0.200
O	1275	20
Ru純度	99.95%	> 99.999%

注：元素濃度単位：mass ppm (特別記入した場合を除く)

Ru純度はガス分を除いた純度である

【0021】上記の方法で、作製した粉末をカプセルに充填し真空脱気を行った後、圧力180MPa、温度1300℃、1時間で熱間静水圧プレス(以下HIP)法で加圧焼結を行い、Ruターゲット材を得た。具体的な本発明の試料4の2000倍の破断面組織を図1に示

す。一方、比較例の試料2の2000倍の破断面組織を図2に比較例の試料3の1000倍の破断面組織を図3に示す。

【0022】図1に示す如くHIP後の組織では熱プラズマ処理粉を用いるとHIPにより粒の変形はあるもの

の熱プラズマ処理粉の粒径をほぼ保っていた。一方、比較例2のような微細な粒径においても、同様に熱プラズマ処理粉の粒径をほぼ保っていた。さらに、試料1と5の熱プラズマ処理粉末を50:50混合しHIPした比較例の試料3においてもHIPにより粒変形は伴うものの熱プラズマ処理粉末の粒径をほぼ保っていた。したがって、熱プラズマ処理粉末の粒径を制御することで目的の加圧焼結後の組織を得ることができた。

【0023】上記、それぞれの実施例のターゲット材に\*

試料 No.	平均結 晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	破断面に おける 10~100 $\mu\text{m}$ の割合 (面積%)	硬さ (Hv)	抗折力 (MPa)	熱伝導率 (W/mK)	備考
1	< 1	0	552	1321	109.0	比較例
2	6	30	499	942	111.0	比較例
3	12	45	467	931	110.5	比較例
4	11	61	334	880	129.7	本発明例
5	51	99.5	321	524	130.2	本発明例
6	103	75	298	442	110.1	比較例
7	134	54	2890	291	101.1	比較例
8	198	40	286	202	98.0	比較例

\*ついて、平均粒径と結晶粒径の分布をエッチング等により切断面組織を明らかにし粒径を測定する切断法により測定し、ビッカース硬度計により硬さ、3点曲げ試験により抗折力、レーザーフラッシュ法により熱伝導率をそれぞれ測定した。これらの結果を表3に示す。その後、前記ターゲット材を機械加工により直径280mm、厚さ5mmの円盤状ターゲットとした。

【0024】

【表3】

【0025】比較例である試料1、2、3については、機械加工中に割れが生じてしまい、加工困難であった。したがってターゲットとして加工できなかった。また、試料6、7については、熱伝導率が低下した。原因は明確ではないが平均粒径が大きいため十分に焼結できなかったと推定できる。これらのターゲットを用いてスパッタでRu薄膜を成膜した。試料6、7ではスパッタ中に割れが生じ成膜ができなかった。

【0026】

【発明の効果】本発明により良好な加工性とスパッタ性を持つRuターゲット材となる。良好な機械加工特性に

より安定なターゲット材の製造と、工数、コストの低減が可能となる。スパッタ中の割れなども低減でき、安定した薄膜形成が可能となる。

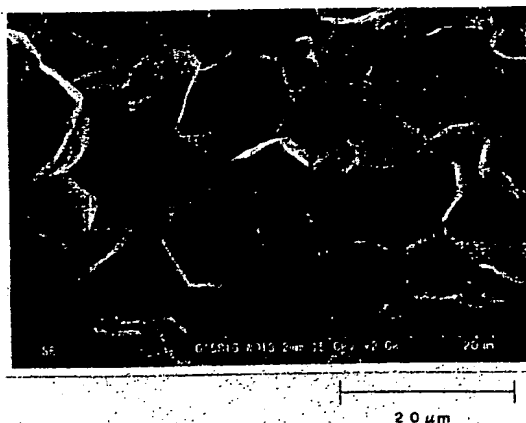
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のRuターゲット材の破面のマイクロ組織の一例を示す走査型電子顕微鏡写真である。

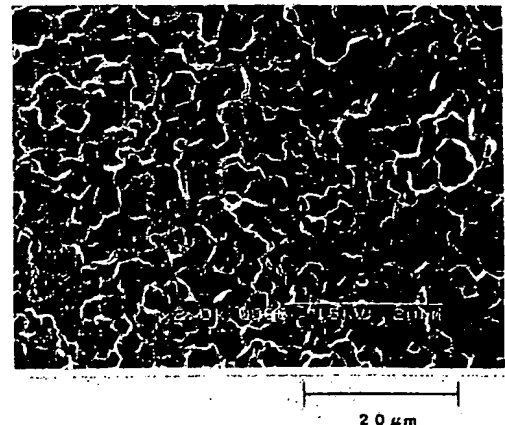
【図2】比較例（試料2）のRuターゲット材の破面のマイクロ組織の一例を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図3】比較例（試料3）のRuターゲット材の破面のマイクロ組織の一例を示す走査型電子顕微鏡写真である。

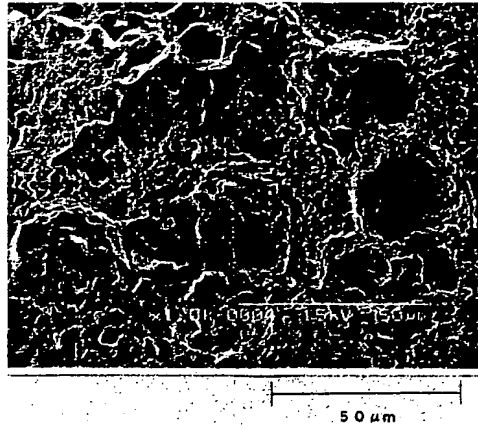
【図1】



【図2】



【図3】



BEST AVAILABLE COPY

【手続補正書】

【提出日】平成13年9月13日(2001.9.1

【補正方法】変更

3)

【補正内容】

【手続補正1】

【0024】

【補正対象書類名】明細書

【表3】

【補正対象項目名】0024

試料 No.	平均結 晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	破断面に おける 10~100 $\mu\text{m}$ の割合 (面積%)	硬さ (Hv)	抗折力 (MPa)	熱伝導率 (W/mK)	備考
1	< 1	0	552	1321	109.0	比較例
2	6	30	499	942	111.0	比較例
3	12	45	467	931	110.5	比較例
4	11	61	334	880	129.7	本発明例
5	51	99.5	321	524	130.2	本発明例
6	103	75	298	442	110.1	比較例
7	134	54	289	291	101.1	比較例
8	198	40	286	202	98.0	比較例

フロントページの続き

Fターム(参考) 4K018 AA40 BA20 BB01 BC06 EA11  
 KA29  
 4K029 BD01 CA05 DC03 DC09  
 5F083 AD00 FR01 GA27 JA14 JA38  
 PR22